

Jährlich wurden von der Zulassungsbehörde aus den in der Allgemeinverfügung aufgeführten Mittel Listen mit Anwendungsbestimmung NW 604 die speziell zu überwachenden PSM festgelegt (2004: 10, 2005: 13, 2006: 23 Wirkstoffe). Die Bewirtschafter hatten eine geplante Applikation eines Mittels mit NW 604 mindestens 15 Arbeitstage vorher zu beantragen und 24 Stunden vorher beim Pflanzenschutzdienst anzuzeigen, so dass bei Monitoringpflicht eine entsprechende Beprobung organisiert werden konnte. In den drei Jahren wurden 42 Applikationen beantragt, davon aber nur 26 tatsächlich realisiert. Für 4 Behandlungen bestand keine Pflicht zum Monitoring, weitere 9 Standorte wurden wegen fehlender Wasserführung oder aufgrund von Sonn- und Feiertagen nicht beprobt. Von den überwachungsrelevanten PSM wurden im Zeitraum 2004 - 2006 insgesamt 13 Anwendungen mit 5 verschiedenen Wirkstoffen in Möhren, Kohl, Gurken, Petersilie und Erdbeeren untersucht. Aus den an die Behandlungsfläche angrenzenden Gräben wurden vor und nach der Applikation Proben aus der obersten Wasserschicht gezogen. Im Jahr 2006 wurde die Abdrift zusätzlich auf Petrischalen überprüft. Die Rückstandsanalyse erfolgte wirkstoffbezogen durch Festphasen- oder Flüssig-Flüssig-Extraktion und Messung mit GC- bzw. LC-MS mit validierten Multi- bzw. Einzelmethoden.

Auf Basis der Abdriftewerte und anhand der Angaben zur Applikation und zu den Gewässerparametern erfolgte außerdem eine Abschätzung der zu erwartenden Exposition auf der Wasseroberfläche und im Wasserkörper. Die im Wasser gemessenen Höchstkonzentrationen nach Applikation wurden mit diesen Erwartungswerten und mit der einzuhaltenden Zielvorgabe verglichen.

2004 waren an 5 Standorten bei Beprobung der obersten 20 cm Wasser im Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden nach den Behandlungen mit den Wirkstoffen Dimethoat bzw. Fosetyl-Aluminium keine Rückstände nachweisbar.

In den beiden Folgejahren erfolgte die Beprobung aus den obersten 10 cm Wasser im Zeitraum von ca. 1 Stunde nach Behandlung. 2005 ergab die Überwachung von 3 Behandlungen mit den Wirkstoffen lambda-Cyhalothrin bzw. alpha-Cypermethrin, dass in einem Fall mit 0,01 µg alpha-Cypermethrin/l das Dreifache der tolerierbaren Konzentration auftrat. Im Jahr 2006 wurden nach Applikation von Aclonifen keine Rückstände gefunden. Bei einer von 4 Behandlungen mit lambda-Cyhalothrin war ebenfalls mit 0,016 µg/l die tolerierbare Konzentration leicht überschritten.

Somit wurde bei Erfassung der Konzentration in der obersten Wasserschicht bei 15 % der Behandlungen das Schutzziel nicht erreicht. Bei Berücksichtigung einer späteren Vermischung des Wassers in der tatsächlichen Wassertiefe der entsprechenden Gräben (40 cm) wäre jedoch die Einhaltung des Schutzziels trotzdem gegeben. Die Erwartungswerte lagen teilweise über, teilweise unter den gemessenen Konzentrationen.

222-Stähler, M.

Julius Kühn-Institut, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

### **Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in komplexen Matrices mittels HPLC-MS/MS**

Determination of plant protection product residues in complex sample extracts using HPLC-MS/MS

Pflanzenschutzmittel werden zum Schutz von Kulturpflanzen gegen Krankheiten und Schädlinge angewendet und können somit zu Rückständen auf den Ernteprodukten führen. Dabei ist die Bestimmung der Rückstände in Kräutern und Gemüse wegen ihres komplexen Inhaltsstoff-Spektrums stets eine Herausforderung. Unter Nutzung von zwei internen Standards wird eine von SCHÖNING und PLACKE (2001) beschriebene Methode verfeinert und eine Absicherung der Ergebnisse in jeder einzelnen Probe möglich. Mit der Kopplung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) unter Verwendung der Ionisation bei Atmosphärendruck (API) konnten auf eine aufwendige Aufreinigung der Probenextrakte verzichtet, ein hoher Probendurchsatz erreicht und auf eine selektive Nachweisempfindlichkeit zurückgegriffen werden (SUR und ZIMMER, 2006).

Verglichen werden die Ergebnisse der Methodvalidierung für die Kulturen Thymian, Majoran, Oregano, Dill, Petersilie hinsichtlich der möglichen Blindwerte, Wiederfindungsraten, ihrer Reproduzierbarkeiten im Bereich der Bestimmungsgrenze und der ermittelten Nachweisgrenzen für jedes Substrat. Von besonderer Bedeutung war der Einfluss der Matrixeffekte auf die Analysenergebnisse. Dazu wurden die Kalibrierlösungen den Probenextrakten angepasst. Der Analyt und die internen Standards wurden den Extrakten (extrahierte Matrix-Komponenten) aus zusätzlich bearbeiteten Kontrollproben (Matrixproben) zugesetzt. Somit waren die Anteile der Matrix-Komponenten, d. h., der Einfluss unbekannter Inhaltsstoffe in den Analysenproben auf die Chromatographie und Ionenausbeute mit denen in den Matrix-Kalibrierreihen vergleichbar. Die Analysenmethode umfasst die folgenden Schritte: Die Laborprobe wurde im gefrorenen

Zustand zerkleinert und gemischt, um zwei homogene Analysenproben für eine Doppelbestimmung entnehmen zu können. Unmittelbar nach der Entnahme der Analysenproben wurde die Restmenge der zerkleinerten und gemischten Probe weiterhin bei einer Temperatur von  $\leq 18$  °C aufbewahrt.

Nach der Zugabe des Surrogats wurden der Analyt und das Surrogat (Imidacloprid) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton/Wasser extrahiert. Nachfolgend wurde die Probe filtriert und ein Aliquot des Extraktes entnommen, der bis zum wässrigen Rest eingeengt wurde. Die verbliebenen Rückstände wurden mit Wasser definiert aufgefüllt. Es folgte eine Festphasenverteilung auf einer Chem Elut-Säule mit Essigsäureethylester. Nach der Zugabe des internen Standards Imidacloprid D4 (ISTD) wurde die Bestimmung der Rückstände mittels HPLC und MS/MS-Detektion durchgeführt. Die Methode wurde durch Zusatzversuche und die Berechnung von Wiederfindungsraten und relativen Standardabweichungen bzw. Variationskoeffizienten für jedes Zusatzniveau validiert. Die mittleren Wiederfindungsraten sollen bei jedem Zusatzniveau im Bereich von 70 % bis 110 % mit einer relativen Standardabweichung  $\leq 20$  % liegen und die Forderung „Bestimmungsgrenze  $\geq$  Nachweisgrenze“ erfüllen.

Die statistische Beurteilung des Analysenverfahrens nach der DFG-Methodensammlung (DFG, 1987) ergab für den Analyten über alle Pflanzenmatrices betrachtet eine Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg mit mittleren Wiederfindungsraten im Bereich von 66 % bis 102 % und aus allen Zusatzversuchen berechnete Nachweisgrenzen von 0,002 mg/kg bis 0,005 mg/kg. Das Surrogat wurde in den Zusatzversuchen und zu den Analysenproben in einer Konzentration von 0,10 mg/kg dotiert. Die Wiederfindungsraten des Imidacloprid in ca. 30 Proben je Pflanzenmatrix aus den Zusatzversuchen und dem jeweiligen Praxisversuch lagen zwischen 81 % und 112 % (Einzelmessungen). In den Analysen jeder einzelnen Probe wurde das vor der Aufarbeitung zugesetzte Surrogat als „interner Qualitätsstandard“ aufgefasst, d. h., die Wiederfindungsrate des Surrogats entschied darüber, ob das Analyseergebnis zu quantifizieren war.

Die Ergebnisse der Zusatzversuche für jede Pflanzenmatrix zeigen, dass die verwendete Analysenmethode für den Analyten als geeignet eingeschätzt werden kann.

#### Literatur

Schöning, R., Placke, F.-J., 2001: Residue analytical method for the determination of residues of YRC 2894 in/on plant materials by HPLC with electropray ionization and MS/MS-detection. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 54, 261-

280.SUR, R., ZIMMER, D., 2006: HPLC-MS/MS in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. UWSF-Z Umweltchem. Ökotox. 18 (1) 21-26.DFG, 1987: DFG-Methodensammlung zur Rückstands.

223-Stähler, M.<sup>1)</sup>; Gündel, L.<sup>2)</sup>; Schenke, D.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Julius Kühn-Institut, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

<sup>2)</sup> DLR Rheinpfalz, Phytomedizin-Gartenbau

### Vergleich von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Gemüse

Comparison of plant protection product residues in vegetables

Das Ziel dieses ersten Screenings war der Vergleich des Abbaus der Insektizide Acetamiprid bzw. Chlorpyrifos-methyl in Porree und Bundzwiebel sowie der Vergleich des Rückstandsverhaltens von Difenconazol in Spinat, Blatt- und Stielmangold. Dazu wurden die Rückstände der Wirkstoffe nach der Behandlung mit dem entsprechenden Pflanzenschutzmittel (PSM) im Freiland bestimmt.

Behandlungs- und Probenahmedaten der Freilandversuche auf dem Versuchsfeld des JKI in Berlin.

Mittel Wirkstoff	Vergleich der Kulturen	Aufwandmenge, Anwendung	Probenahme [d]
<b>Score</b> Difenconazol	Spinat/Blatt-/Stielmangold	3 * 0,4 l/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28
<b>Mospilan</b> Acetamiprid	Porree/Bundzwiebel	2 * 0,5 kg/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28
<b>Reldan 22</b> Chlorpyrifos-methyl	Porree/Bundzwiebel	2 * 4,35 l/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28

PSM-Anwendungen: Die Applikationen der PSM auf die zu vergleichenden Kulturen wurden unmittelbar hintereinander durchgeführt. Die Probenahmeterminen nach der letzten Behandlung vor der Ernte wurden so gewählt, dass die Abnahme der Wirkstoffkonzentration in den Kulturen vom Zeitpunkt der Applikation (1 h nach Anwendung) bis zum 28. Tag nach der Behandlung beschrieben werden kann. Probenahme: Aus den